SYNTHÈSES
DE PHARMACIE
ET DE CHIMIE

PRÉSENTÉES ET SOUTENUES A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE,

le mardi 7 janvier 1868

Pour obtenir le titre de pharmacien de 1re classe



PAR

MORAND-GUILLAUME

Né à Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme)

Interne des hôpitaux et hospices civils de Paris



PARIS.

E. THUNOT ET Ce, IMPRIMEURS DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE,

RUE RACINE, 26, PRÈS DE L'ODÉON.

1868

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE.

ADMINISTRATEURS.

MM. Bussy, Directeur.
Buignet, Professeur titulaire.
A. Milne Edwards, Professeur titulaire.

PROFESSEUR HONORAIRE.

M. Caventou.

PROFESSEURS.

MM. Bussy	Chimie inorganique.
Berthelot	Chimie organique.
Lecanu	Pharmacie.
Chevallier	Pharmacie.
Chatin	Botanique.
A. Milne Edwards	Zoologie.
N.	Toxicologie.
Buignet	Physique.
Planchon	Histoire naturelle des médicaments.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

MM. Baillon.
Regnauld.

AGRÉGÉS.

MM. Lutz.
L. Soubeiran.
Riche.
Bouis.

MM. Grassi.
Baudrimont.
Ducom.

Note. *L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.*

A MON PÈRE, A MON FRÈRE.

A MES PARENTS, A MES AMIS.

PRÉPARATIONS

CHIMIQUES.

I. *Hydrocarbonate de magnésie.*

Sulfate de magnésie.	1000
Carbonate de soude.	1200

II. *Magnésie calcinée.*

Carbonate de magnésie.	500

III. *Hydrate de magnésie.*

Magnésie calcinée.	100

IV. *Tablettes de magnésie.*

Carbonate de magnésie.	200
Sucre blanc.	800
Gomme adragante.	12

V. *Essai de la magnésie.*

Recherche de la chaux, de l'alumine, du fer. Dosage de la magnésie pure.

PHARMACEUTIQUES.

I. *Vinaigre camphré.*

Camphre.	10
Acide acétique cristallisable. .	10
Vinaigre blanc.	400

II. *Vinaigre scillitique.*

Squames de scille sèches. . . .	100
Vinaigre blanc.	1200

III. *Vinaigre rosat.*

Pétales secs de roses rouges. .	100
Vinaigre blanc.	1200

IV. *Vinaigre distillé.*

Vinaigre de vin.	1200

V. *Essai du vinaigre.*

Déterminer la nature et la proportion de ses principes constituants les plus essentiels.

SYNTHÈSES

DE PHARMACIE ET DE CHIMIE

PRÉSENTÉES ET SOUTENUES A L'ÉCOLE DE PHARMACIE.

MAGNÉSIE.

MgO.

Le magnésium forme avec l'oxygène un seul composé appelé magnésie.

La magnésie était confondue autrefois sous le nom de *terre amère* avec la chaux; ce n'est qu'en 1755 que Black la reconnut pour une nouvelle espèce de terre.

Elle existe dans la nature associée à du protoxyde de fer (périclase). En pharmacie on la nomme *magnésie calcinée*, *magnésie caustique*.

Elle est légère, blanche, douce au toucher, elle happe à la langue, sa densité est 2,3. Elle est infusible au feu de forge; on parvient cependant à la fondre, même à la volatiliser, par l'action combinée d'une lentille et d'une pile (M. Despretz).

L'eau en dissout $\frac{1}{5000}$ de son poids à froid, $\frac{1}{3600}$ à chaud; elle verdit le sirop de violette, sature facilement les acides et d'autant mieux qu'elle a été calcinée à une moins forte chaleur.

Mise dans l'eau, elle s'hydrate lentement; placée à l'air, elle en absorbe aussi l'humidité et l'acide carbonique.

On la prépare en calcinant l'hydrate de magnésie ou l'hydrocarbonate de magnésie dans des vases exempts de fer.

Bien préparée, elle doit être légère, et ne doit pas faire effervés-

cence avec les acides. Il ne faut pas la confondre avec la magnésie anglaise qui est plus dense et que M. Collas, à Paris, prépare par un procédé différent.

La magnésie anglaise est très-difficilement attaquée par les acides, spécialement par l'acide arsénieux ; aussi dans un empoisonnement par cet acide on doit toujours employer la magnésie légère exempte d'acide carbonique (M. Bussy).

Carbonate de magnésie.

Il existe dans la nature un carbonate neutre de magnésie anhydre (giobertite), souvent à l'état amorphe, quelquefois cristallisé en rhomboèdres ; on obtient artificiellement ces cristaux en maintenant à 150° une dissolution de bicarbonate de magnésie dans un tube résistant fermé par un bouchon poreux qui laisse lentement dégager l'acide carbonique (M. de Sénarmont).

On trouve abondamment le carbonate neutre de magnésie associé au carbonate de chaux (dolomie).

La pharmacie produit un carbonate de magnésie basique hydraté appelé magnésie blanche.

Il est formé d'un équivalent d'hydrate de magnésie et de 3 équivalents de carbonate neutre (Berzélius)

$$MgO\,HO + 3\,(MgO\,CO^2) + 3\,Aq.$$

Ce carbonate est insipide, inodore, inaltérable à l'air, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique.

J'ai dit qu'il servait à préparer la magnésie calcinée; lui-même se prépare en faisant bouillir une dissolution d'un sel de magnésie avec un léger excès de carbonate de soude ; le précipité gélatineux lavé et séché est livré au commerce.

On ne doit pas opérer à froid, parce que la liqueur retiendrait du bicarbonate de magnésie.

On ne doit pas employer un excès de sel de soude qui resterait en combinaison avec le carbonate de magnésie (Fritzsche).

Hydrate de magnésie.

MgO HO.

L'hydrate de magnésie existe dans la nature en paillettes blanches (brucite). Cet hydrate ne se carbonate pas à l'air ; c'est ce qui le distingue de l'hydrate de magnésie artificiel qu'on prépare soit en précipitant un sel de magnésie par la potasse, soit en faisant bouillir dans l'eau la magnésie calcinée.

Les trois espèces de magnésie dont je viens de parler ont une très-grande importance médicinale.

Délayée dans l'eau à la dose de 8 à 10 grammes, la magnésie calcinée produit un effet purgatif certain. Elle est antiacide, elle est journellement administrée dans la dyspepsie accompagnée d'acidité à la dose de 0,50 à 1 gr.

L'hydrate de magnésie est la base de la potion purgative de M. Mialhe. D'après ce chimiste, l'effet purgatif serait dû au lactate de magnésie, l'acide lactique étant le produit de la transformation dans l'estomac du sucre de la potion.

L'hydrocarbonate de magnésie est employé aux mêmes usages que les espèces précédentes ; on le préfère toutes les fois que l'acide carbonique doit produire un effet salutaire.

Essai de la magnésie.

Les magnésies sont quelquefois falsifiées par du fer, de l'alumine et de la chaux. Je traite 2 grammes de magnésie par l'acide chlorhydrique ; le fer, l'alumine et la chaux s'y dissolvent. Je sursature par l'ammoniaque : un précipité blanc m'indique la présence de l'alumine ; un précipité blanc jaunâtre, la présence de l'oxyde de fer, peut-être d'un mélange d'oxyde de fer et d'alumine. Dans tous les cas, la présence du fer et son état d'oxydation me seront démontrés si j'obtiens dans le soluté muriatique par le sulfocyanure de potassium une coloration rouge de sang (sesquioxyde).

Par le cyanure de potassium un précipité rouge (sesquioxyde) ; le précipité est bleu quand le soluté contient le fer aux deux états d'oxydation.

Par le cyanure jaune un précipité blanc bleuâtre bleuissant davantage à l'air (protoxyde). Par le cyanure jaune un précipité bleu foncé (sesquioxyde).

Par l'hydrogène sulfuré un dépôt blanc jaunâtre de soufre (sesquioxyde).

Je mets dans un tube fermé par un bout de l'acide sulfurique, puis une goutte d'acide nitrique et enfin quelques gouttes de la liqueur d'essai sans mélanger; s'il se produit une coloration brune noirâtre, cela indique la présence du fer à l'état de protoxyde.

Pour m'assurer de la présence de l'alumine, je traite le soluté muriatique sursaturé par l'ammoniaque, par le sulfhydrate d'ammoniaque, le fer et l'alumine sont précipités.

La coloration verdâtre du précipité est un indice de la présence de l'alumine; pour plus de certitude le précipité de sulfure de fer et d'alumine bien lavé est traité par l'hydrate de potasse qui dissout l'alumine seulement. A la solution d'alumine filtrée, j'ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque qui donne un précipité blanc d'alumine; celui-ci séché donne au chalumeau une perle bleue avec le nitrate de cobalt.

La présence de la chaux est décelée dans le soluté muriatique par l'oxalate d'ammoniaque ou le bicarbonate de potasse. Il existe un moyen très-commode qui consiste à triturer la magnésie avec du sublimé; on obtient une coloration jaunâtre s'il y a de la chaux. Le procédé suivant est basé sur l'insolubilité du sulfate de chaux dans l'eau alcoolisée : on traite un gramme de magnésie par l'acide sulfurique, on complète avec l'eau distillée 100 grammes et l'on ajoute 100 grammes d'alcool à 90°; le sulfate de chaux se précipite immédiatement si la quantité de chaux est forte, au bout de quelques minutes seulement si elle est faible.

La magnésie pure délayée dans de l'eau ne produit pas de chaleur sensible; un mélange de magnésie et de chaux s'échauffe d'une manière très-notable.

Dosage de la magnésie.

Le fer et l'alumine étant séparés par les moyens indiqués ci-dessus, la chaux est éliminée soit en la précipitant par l'alcool à

l'état de sulfate de chaux, soit en la précipitant par l'oxalate d'ammoniaque : dans ce dernier cas il faut avoir soin d'ajouter à la liqueur du chlorhydrate d'ammoniaque et un léger excès d'ammoniaque ; le chlorhydrate d'ammoniaque empêche la formation de l'oxalate de magnésie : il ne se précipite que de l'oxalate de chaux que la calcination transforme en carbonate ; du poids du carbonate j'ai facilement celui de la chaux.

Pour doser la magnésie je la précipite de sa solution sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien

$$(2\,MgO,\ Az\,H^4O\ Ph\,O^5 + 12\,Aq).$$

Dans la liqueur précédente débarrassée de la chaux et qui contient seulement du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'ammoniaque qui sont nécessaires, j'ajoute un excès d'une solution de phosphate de soude ; j'agite fortement avec une baguette de verre et je laisse déposer pendant vingt-quatre heures. Je filtre, j'examine si la liqueur filtrée ne se trouble plus par l'agitation ; je recueille le précipité, je le lave avec de l'eau ammoniacale, je le fais sécher, puis je le calcine dans un creuset de platine: il perd l'eau et l'ammoniaque et se transforme en pyrophosphate de magnésie ($2MgO,PhO^5$). Soit p le poid du pyrophosphate ; les équivalents me font voir qu'un gramme de pyrophosphate de magnésie renferme $\frac{40}{111}$ de gramme de magnésie pure, p grammes en renfermeront $\frac{p \times 40}{111} = p \times 0{,}3603$. Ainsi P poids de la matière à analyser renferme $p \times 0{,}3603$ grammes de magnésie pure, 100 grammes de la matière en renfermeront $\frac{p \times 36{,}03}{P}$ grammes.

Je vais indiquer seulement le principe d'une méthode publiée par MM. Boutron et Boudet, applicable au dosage des petites quantités de magnésie et de chaux.

Le savon fait mousser l'eau pure immédiatement et ne fait mousser l'eau chargée de sels de magnésie qu'après avoir décomposé ces sels.

La quantité de magnésie est proportionnelle à la quantité de savon employée à cette décomposition.

Si donc je mets dans une burette graduée une teinture de savon faite de façon qu'il faille un degré de cette teinture pour produire une mousse persistante dans un certain volume d'eau privée de sels magnésiens; $(m-1)$ degrés représenteront la quantité de savon neutralisant un même volume du liquide magnésien.

A étant la quantité de magnésie saturée par une division de la burette, la solution en renfermera $(m-1)$ A.

VINAIGRE.

Il existe dans le commerce plusieurs liquides composés d'eau et d'acide acétique et dont la valeur augmente en raison directe de l'acide et de son état de pureté; ces liquides sont :

1° *L'acide acétique anhydre* découvert en 1852 par Gerhardt et qui n'est encore qu'un produit de laboratoire;

2° *Le vinaigre radical* qui s'obtient par la distillation de l'acétate neutre de cuivre cristallisé, il est très-concentré et contient toujours de l'acétone qui en modifie l'odeur;

3° *L'acide acétique cristallisable* qui est solide au-dessous de + 16°; il a été préparé pour la première fois par Lowitz en 1793, il s'obtient par la distillation d'un acétate en présence de l'acide sulfurique;

Le vinaigre radical et l'acide acétique cristallisable sont journellement employés en inspirations comme stimulant dans les syncopes.

4° *L'acide pyroligneux* ou vinaigre de bois qui est le produit de la distillation du bois, il renferme de l'acétone, de la créosote, de la paraffine et tous les autres produits pyrogénés du bois; lorsqu'il a été purifié et concentré, il jouit de toutes les propriétés des variétés précédentes.

Tous ces liquides composés d'acide acétique ne laissent aucun résidu fixe par l'évaporation; ils ne possèdent pas l'odeur agréable du véritable vinaigre.

On appelle plus spécialement *vinaigre* le produit de la fermentation acide des liqueurs alcooliqnes telles que vins, eau-de-vie de mélasse, de pommes de terre, cidre, bière, poiré. Le vinaigre de vin est le seul dont la pharmacie fasse usage pour la préparation des vinaigres médicinaux ; il est rouge ou blanc. Ce dernier est préférable parce qu'il se conserve mieux, on peut du reste décolorer le rouge au moyen du noir animal lavé.

Le vinaigre de vin a une saveur rafraîchissante, franchement acide, une odeur agréable qu'il doit, suivant quelques opinions, à la présence d'un peu d'éther acétique.

Il a une densité de 1,018 à 1,020, marque 2,50 à 2,75 (Baumé), est saturé par $\frac{6}{100}$ à $\frac{8}{100}$ de carbonate de soude sec.

A part l'acide acétique et l'eau, le vinaigre contient un peu d'alcool, quelquefois des traces d'aldéhyde, toujours de la matière extractive de la crème de tartre (2 gr. 25 par litre), des traces seulement de sulfate de potasse, de sulfate de chaux, de chlorure de sodium.

Les vinaigres de bière, de cidre, de poiré, sont beaucoup moins riches en acide acétique; ils présentent lorsqu'ils sont suffisamment évaporés, le vinaigre de cidre, une odeur de pomme caractéristique, celui de bière, une saveur acide légèrement amère; le sous-acétate de plomb détermine dans ces trois vinaigres un précipité gris jaunâtre, le précipité est blanc dans le vinaigre de vin; de plus celui-ci donne un précipité faible avec le nitrate d'argent, l'oxalate d'ammoniaque, le chlorure de baryum, le vinaigre de bière précipite abondamment par le nitrate d'argent et le chlorure de baryum (M. Chevalier).

Le vinaigre par son acide acétique dissout le camphre, les résines, l'albumine, la fibrine, quelques alcaloïdes, les huiles essentielles, il corrige l'âcreté de la scille et du colchique.

Les vinaigres médicinaux se préparent par macération et distillation; il faut employer pour la macération des substances très-sèches afin de ne pas affaiblir le vinaigre, on prépare ainsi le vinaigre camphré (antiseptique), le vinaigre rosat (astringent).

Par distillation on prépare le vinaigre distillé simple, les vinaigres aromatiques. Il est à remarqner que lorsqu'on distille un

vinaigre, les premiers produits sont moins chargés en acide et que le produit distillé gagne en force au fur et à mesure que l'opération touche à sa fin ; on ne retire par la distillation que les 3/4 du vinaigre employé, si on dépassait, le produit présenterait une odeur empyreumatique.

Steins propose de mêler 1 partie de chlorure de sodium à 3 parties de vinaigre, de cette manière les premiers produits distillés contiennent plus d'acide.

Soubeiran fait remarquer qu'on obtient de très-beaux produits en mélangeant le vinaigre distillé simple avec un alcoolat.

Pour doser l'acide acétique d'un vinaigre on ne peut pas se servir du pèse-vinaigre qui n'indique que la densité du liquide c'est seulement par la saturation qu'on parvient à déterminer les proportions d'acide acétique de différents vinaigres.

Je fais l'essai acétimétrique de la façon suivante :

Le calcul des équivalents montre que 5 grammes de carbonate de soude sec et pur, saturent 5 gr. 66 d'acide acétique.

Je pèse 100 grammes de carbonate de soude, je les fais dissoudre dans l'eau et je complète 1 litre de liqueur ; 50 cent. cubes de cette liqueur renferment évidemment 5 grammes de carbonate de soude. Je mets ces 50 cent. cubes dans une burette graduée (*tube acétimètre*) divisée en 100 parties égales que la liqueur de soude occupe entièrement. D'un autre côté je pèse dans un verre 50 grammes de vinaigre et j'ajoute quelques gouttes de tournesol.

Ceci fait, je verse la liqueur alcaline de la burette jusqu'à ce que le tournesol redevienne bleu.

Si les 50 grammes de vinaigre soumis à l'analyse renferment 5 gr. 66 d'acide acétique pur ; il est clair qu'il faudra les 100 divisions de la burette pour le saturer, un pareil vinaigre marque 100°, si l'on n'a employé que 50 ou 60 divisions de la burette, le titre du vinaigre sera 50 ou 60°. Dans ces deux derniers cas la quantité d'acide pur sera $\frac{50}{100} \times 5$ gr. 66 ou $\frac{60}{100} \times 5$ gr. 66 par 50 grammes de vinaigre.

Le vinaigre renfermant toujours des sels acides, on conçoit facilement que le chiffre représentant l'acide acétique est un peu

trop élevé. Pour faire disparaître cette erreur je prends 100 grammes de vinaigre ; j'opère sur 50 grammes comme ci-dessus ; l'autre moitié est évaporée et l'extrait est aussi traité comme le vinaigre non évaporé ; la différence des deux résultats me donne le poids véritable d'acide acétique pur.

Falsifications du vinaigre.

Pour donner plus de montant à du vinaigre on lui ajoute quelquefois des matières âcres telles que poivre, pyrèthre, moutarde, piment ; le vinaigre ainsi falsifié a une saveur âcre, brûlante.

L'essai acétimétrique fera connaître l'eau ajoutée au vinaigre.

On fraude quelquefois le vinaigre avec l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique.

On fait bouillir pendant une demi-heure un décilitre de vinaigre avec 0 gr. 50 de fécule de pommes de terre, le mélange bleuit encore par l'iode, si le vinaigre est pur ; mais s'il contient un des trois acides précédents, la coloration n'a pas lieu (Payen).

Un très-bon moyen de reconnaître l'acide sulfurique, consiste à concentrer le vinaigre au bain-marie jusqu'à ce que l'extrait représente le huitième de son poids ; à cet extrait refroidi on ajoute cinq à six fois son volume d'alcool à 40°, celui-ci s'empare de l'acide sulfurique, on filtre ; le soluté alcoolique traité par le chlorure de baryum donne du sulfate de baryte qui desséché et pesé donne le poids de l'acide sulfurique.



Pour trouver l'acide chlorhydrique ajouté à un vinaigre, on distille celui-ci, et au produit distillé on ajoute du nitrate d'argent ; on a un précipité blanc caillebotté insoluble dans l'acide nitrique, soluble dans l'ammoniaque ; séché et pesé il fait connaître la quantité d'acide chlorhydrique.

On reconnaîtra l'acide nitrique en traitant le vinaigre par le carbonate de potasse et évaporant ; l'extrait du vinaigre contient du nitrate de potasse : il fusera sur des charbons ardents ; en présence de la limaille de cuivre et de l'acide sulfurique, il produira des vapeurs rutilantes.

Paris. — Imprimé par E. Thunot et Cie, 26, rue Racine.